

01.08.10

Структура интерфейсов в гетерогенных кобальтсодержащих нанопроволоках по данным ЯМР

© С.А. Чупраков

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: chuprakov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2024 г.

В окончательной редакции 30 мая 2024 г.

Принята к публикации 31 мая 2024 г.

Выполнено трехмерное моделирование структуры интерфейсов гетерогенных кобальтсодержащих нанопроволок. По данным ядерного магнитного резонанса построена детальная структура внедрения меди в кобальт на границе раздела кобальт–медь в слоевых нанопроволоках Co/Cu. Оценка состояния интерфейсов показала, что толщина интерфейсов в исследуемых гетерогенных нанопроволоках не менее 0.8 nm (четыре атомных слоя).

Ключевые слова: наноструктуры, межслойные границы, спектроскопия, моделирование.

DOI: 10.61011/FTT.2024.08.58593.142

1. Введение

В последние годы одномерные структуры — ферромагнитные нанопроволоки, обладающие уникальными физическими свойствами, являются предметом активных исследований [1–5]. Магнитные нанопроволоки находят применение в устройствах магнитной записи и спиновой электроники и датчиках [6]. На сегодняшний день одним из наиболее эффективных способов приготовления таких наноструктур является метод матричного синтеза [7–9]. Существует два основных типа матриц: пористый оксид алюминия [10,11] и полимерные трековые мембраны [12,13]. Параметры нанопроволок определяются типом используемой матрицы, режимом приготовления, составом электролита [14,15]. Нанопроволоки прошли несколько этапов развития: нанопроволоки, состоящие из одного металла; нанопроволоки, состоящие из сплава нескольких металлов (гомогенные); и слоевые нанопроволоки, представляющие собой чередующиеся слои различных металлов (гетерогенные).

В настоящее время в считывающих головках жестких дисков используются спиновые клапаны с эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС), открытый Фертом и Грюнбергом в 1988 г. [16]. Эффект ГМС заключается в изменении электросопротивления при приложении внешнего магнитного поля. Впервые эффект ГМС наблюдался в многослойных структурах, состоящих из чередующихся слоев магнитных и немагнитных металлов. Изменение электросопротивления этих структур обусловлено спин-зависимым рассеянием электронов на интерфейсах (межслойных границах) [4]. Поскольку интерфейсы слоевых нанопроволок имеют наноразмерные масштабы, необходимо применение локальных методов исследования.

Одним из эффективных локальных методов является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ранее метод ЯМР применялся для исследования структуры гомогенных (одно- и двухкомпонентных) и гетерогенных кобальтсодержащих нанопроволок [13,17,18]. В основном, анализ экспериментальных спектров ЯМР кобальтсодержащих нанопроволок позволяет получить информацию о наличии и соотношении α - и β -модификаций кобальта — кристаллические решетки ГПУ и ГЦК соответственно.

В настоящей работе предложена трехмерная модель интерфейсов гетерогенных нанопроволок Co/Cu в атомном масштабе, позволяющая интерпретировать экспериментальные спектры ЯМР на ^{59}Co на основе распределения сверхтонких полей в интерфейсной области нанопроволок.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследуемые нанопроволоки представляют собой продукт электроосаждения в темплатные матрицы из полиэтилентерефталатной пленки толщиной $10\ \mu\text{m}$ и диаметром пор $100\ \text{nm}$, поверхностная плотность пор — $1.2 \cdot 10^{-9}$ пор на cm^2 .

Спектры ЯМР на ядрах ^{59}Co записаны в нулевом внешнем магнитном поле на модернизированном импульсном фазокогерентном спектрометре „Bruker“ SXP 4100. Спектры записаны методом развертки по частоте в диапазоне 250–140 MHz. Регистрация спектров выполнена при температуре 4.2 K в локальном магнитном поле. Сигнал спинового эха формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных (РЧ) импульсов (модифицированная импульсная последовательность Хана):

$$\tau_{\text{pulse},x} \rightarrow \tau_{\text{delay}} \rightarrow 2\tau_{\text{pulse},y} \rightarrow \tau_{\text{delay}} \rightarrow \text{echo}.$$

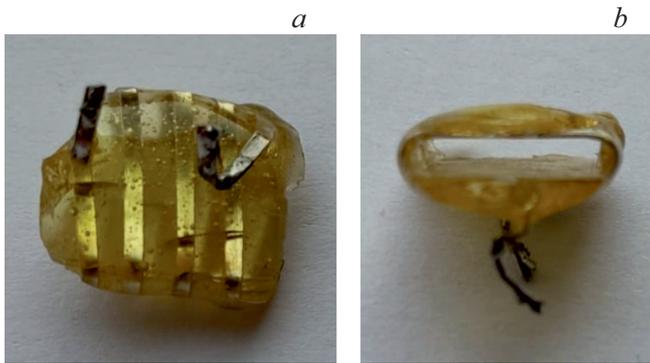


Рис. 1. Измерительная катушка для регистрации сигнала ЯМР от ядер ^{59}Co для нанопроволок: вид *a*) сверху; *b*) сбоку.

Для регистрации сигнала ЯМР от ядер ^{59}Co в нанопроволоках была изготовлена измерительная катушка типа плоский соленоид, рис. 1. Описанная выше последовательность радиочастотных импульсов создавала в катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты H_1 примерно 12 Ое. Длительность импульсов составляла $0.7\ \mu\text{s}$, задержка между импульсами — $13\ \mu\text{s}$, спектр записывался с шагом по частоте в 1 МГц. Для устранения искажения спектров за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре применялась последовательность с альтерированием фазы РЧ-импульсов. Амплитуда РЧ-импульса возбуждения контролировалась посредством поддержания постоянной, наводимой на антенне $50\ \Omega$, амплитуды сигнала на всем частотном диапазоне.

3. Результаты и обсуждение

Как отмечалось во введении, одной из важнейших задач при исследовании слоистых нанопроволок является определение структуры интерфейсов. В двумерных структурах типа сверхрешетки предлагались различные подходы к моделированию межслойных границ: двумерное представление монослойных внедрений длиной l и расстоянием d между ними [19], развитие предыдущей модели с учетом концентрационных профилей нескольких атомных слоев [20]. В последней работе упоминается сложность моделирования детализированной структуры интерфейсов. В связи с этим в [20] предполагается случайное распределение атомов кобальта и меди в перемешанных слоях.

В настоящей статье предлагается построение детальной структуры интерфейсов с помощью трехмерного моделирования на основе информации о распределении локальных магнитных полей, полученной из экспериментальных спектров ЯМР. Суть применения метода ЯМР заключается в следующем: в результате сверхтонкого взаимодействия на ядрах ^{59}Co наводятся локальные

магнитные поля, величина и направление которых определяется магнитными и структурными особенностями ближайшего окружения ядра-зонда. С помощью метода ЯМР возможно определить характер распределения этих локальных магнитных полей в исследуемых системах. Расчетная величина индукции сверхтонкого поля составляет 22.8 Т [21], экспериментальное значение — 21.6 Т для β -модификации кобальта. Известно, что замещение одного атома кобальта на атом меди в ближайшем окружении ядра-зонда приводит к уменьшению резонансной частоты на 16–18 МГц. Эту зависимость резонансной частоты от состава ближайшего окружения можно описать следующим выражением:

$$H_{hf} \approx H_{hf}^b - \Delta H_{hf}^1 (n^b - n^1), \quad (1)$$

где H_{hf}^b — сверхтонкое поле в объемном материале, n^b — координационное число в объемном материале, величина сдвига ΔH_{hf}^1 ($-1.8\ \text{T}$ — $-1.6\ \text{T}$ [19]), n^1 — число атомов кобальта в ближайшем окружении. Отметим, что в многослойных наноструктурах с медными слоями ожидаются асимметричные интерфейсы [22].

На рис. 2 показан экспериментальный спектр ЯМР гетерогенных нанопроволок с толщиной слоев 30 нм. Можно видеть резонансную линию наибольшей интенсивности I_0 , соответствующую β -модификации кобальта — кристаллической ГЦК-решетке. Отсутствие резонансной линии на частоте примерно 226 МГц говорит об отсутствии α -модификации кобальта в исследуемых нанопроволоках. Также на этом рисунке показано положение резонансных линий I_j , где j — количество атомов кобальта, замещенных атомами меди в координации выбранного атома кобальта. Т.е. линия I_1 соответствует атомам кобальта, в координации которых один атом кобальта замещен на атом меди, I_2 — атомы кобальта, у которых в ближайшем окружении два атома кобальта замещено атомами меди, и т.д. Резонансные частоты для различных типов окружения

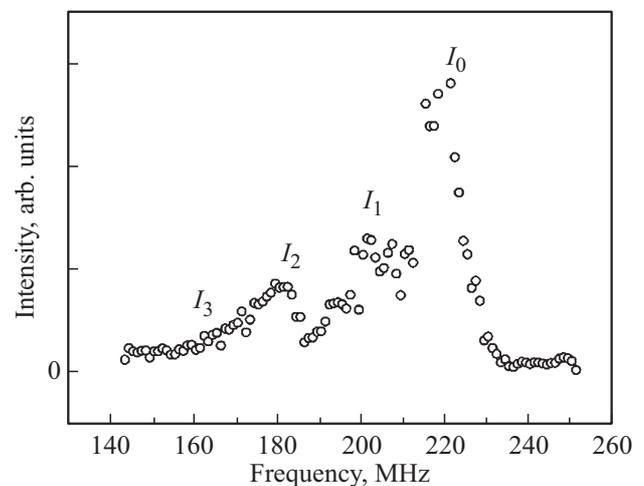


Рис. 2. Экспериментальный спектр ЯМР гетерогенных нанопроволок с толщиной слоев 30 нм.

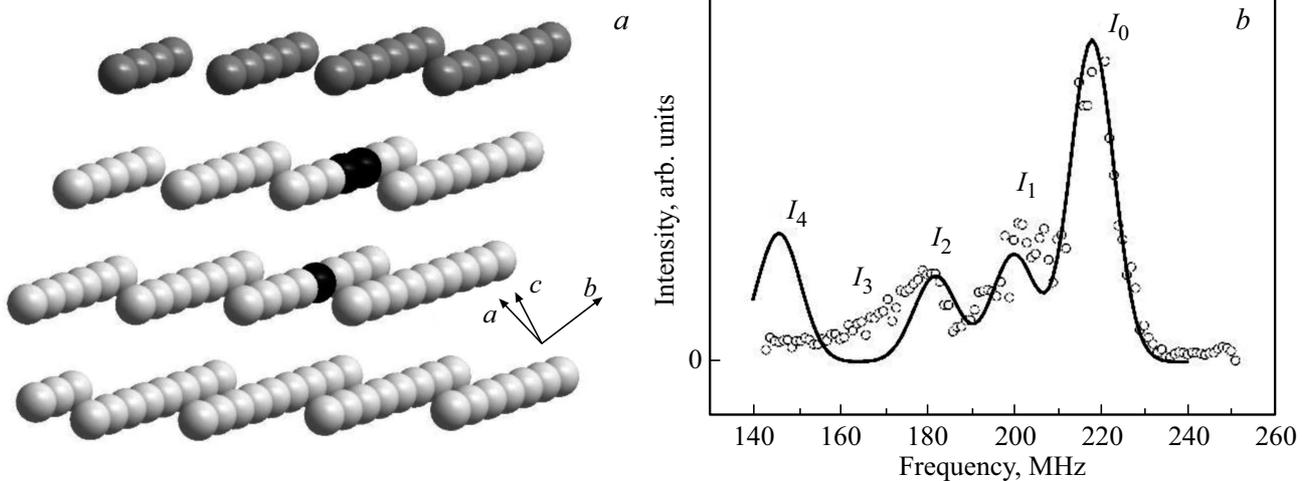


Рис. 3. *a)* Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение в форме пирамиды; *b)* расчетный спектр ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

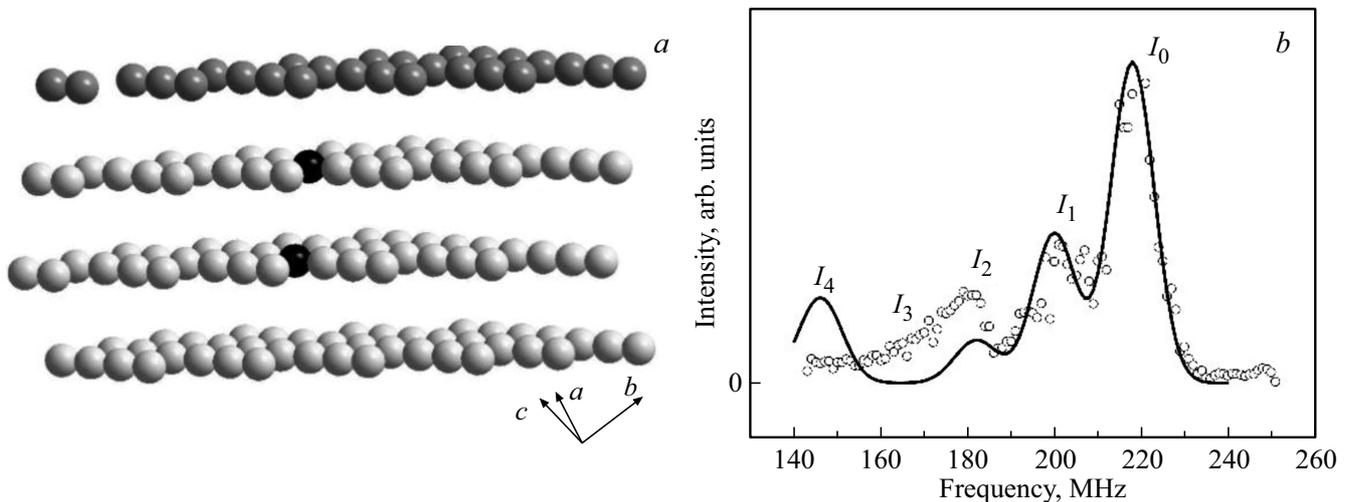


Рис. 4. *a)* Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение глубиной два атомных слоя; *b)* расчетный спектр ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

определяются выражением (1) и составляют примерно 200, 182, 164 MHz для линий I_1 , I_2 , I_3 соответственно. Ранее [23] с помощью электронной микроскопии было показано, что эти нанопроволоки имеют слоевую структуру. Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что в исследуемых нанопроволоках отсутствует текстура. Также примем во внимание, что в многослойных наноструктурах с медными слоями ожидаются асимметричные интерфейсы [22]. На основе этих данных выполним трехмерное моделирование структуры интерфейсов в гетерогенных нанопроволоках Co/Cu. Рассмотрим межслойную границу, предполагая текстуру (111), где внедрение атомов меди в кобальтовые слои имеет форму пирамиды (рис. 3, *a*) и соответствующий такому внедрению расчетный спектр ЯМР (рис. 3, *b*).

При проникновении меди в кобальт в форме пирамиды на расчетном спектре ЯМР наблюдается избыточная интенсивность линии I_4 . Это связано с близким расположением атомов меди внедрения в первом атомном слое кобальта. Внедрение глубиной в два атомных слоя (цепочка) уменьшает площадь соприкосновения внедрения и интерфейса — рис. 4, *a*, соответствующий расчетный спектр — рис. 4, *b*.

Такая форма приводит к уменьшению интенсивности резонансных линий I_4 и I_2 . При увеличении глубины внедрения на один атомный слой (итого 3 атомных слоя) значительно возрастает интенсивность резонансной линии I_1 , поскольку возникает большое число атомов кобальта с одним атомом меди в координации. Уменьшить интенсивность этой резонансной линии возможно посредством добавления по одному атому

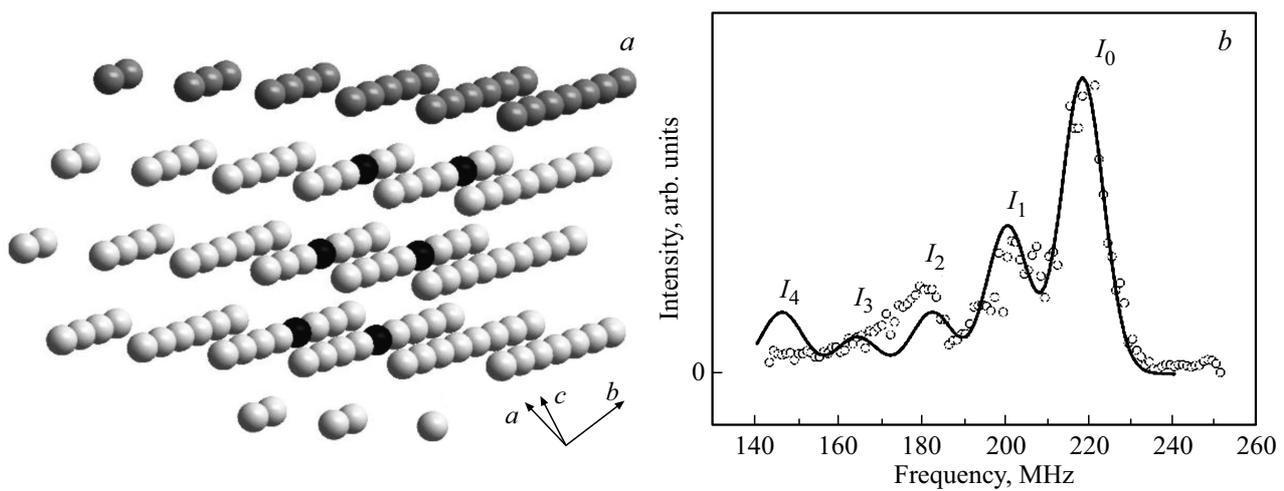


Рис. 5. *a*) Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение глубиной три атомных слоя и шириной два атома; *b*) расчетный спектр ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

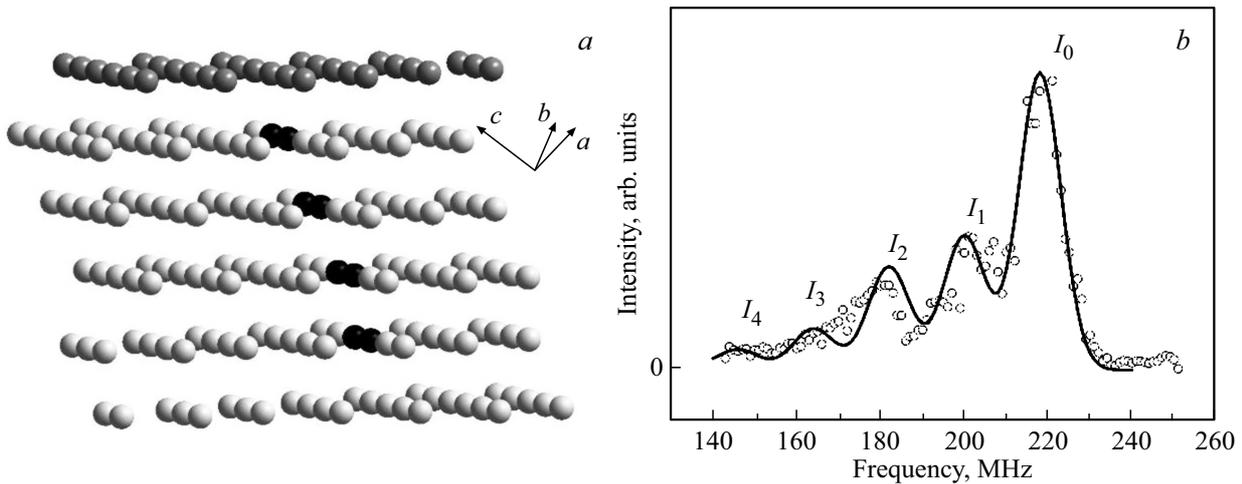


Рис. 6. *a*) Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение глубиной четыре атомных слоя и шириной в два атома; *b*) результат моделирования спектра ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

меди к уже имеющимся атомам меди внедрения вдоль всего этого внедрения, рис. 5. На рис. 5, *b* наблюдается удовлетворительная степень совпадения расчетного и экспериментального спектров ЯМР.

Уменьшение интенсивности резонансной линии I_4 относительно интенсивности линий $I_1 - I_3$ возможно посредством увеличения глубины внедрения меди в кобальт (рис. 6). Рис. 6, *b* демонстрирует высокую степень совпадения расчетного и экспериментального спектров ЯМР. Однако такая структура интерфейса реализуется при сформированной в нанопроволоках текстуре (111), поэтому необходимо рассмотреть такую конфигурацию внедрения для случаев с текстурой (100) и (110).

На рис. 7 показана структура интерфейса для текстуры (100) и соответствующий такой конфигурации интерфейса расчетный спектр ЯМР, который в этом

случае имеет меньшую степень совпадения с экспериментальным спектром для резонансных линий I_1 и I_4 . Теперь построим предложенную структуру интерфейса для случая текстуры (110), рис. 8.

На рис. 8, *b* видно, что линия I_4 имеет интенсивность меньше, чем на экспериментальном спектре, линия I_2 имеет избыточную интенсивность.

Рис. 9 суммирует получившиеся расчетные спектры и показывает высокую степень совпадения расчетного и экспериментального спектров ЯМР. Моделирование структуры интерфейсов на основании данных ядерного магнитного резонанса показало, что глубина проникновения меди в кобальт в интерфейсной области гетерогенных нанопроволок Co/Cu не менее четырех атомных слоев или более 0.8 nm.

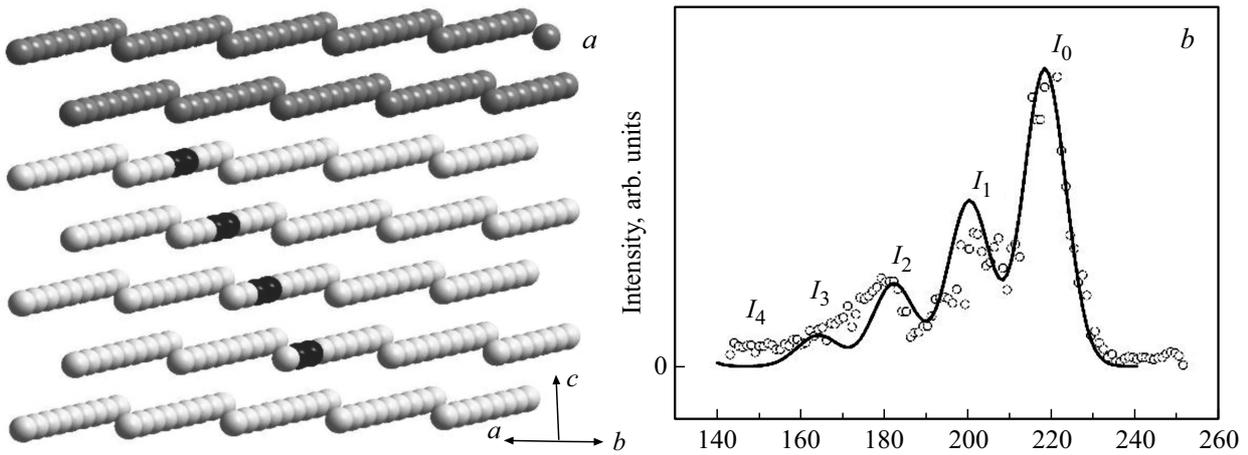


Рис. 7. *a)* Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение глубиной четыре атомных слоя и шириной два атома, текстура (100); *b)* результат моделирования спектра ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

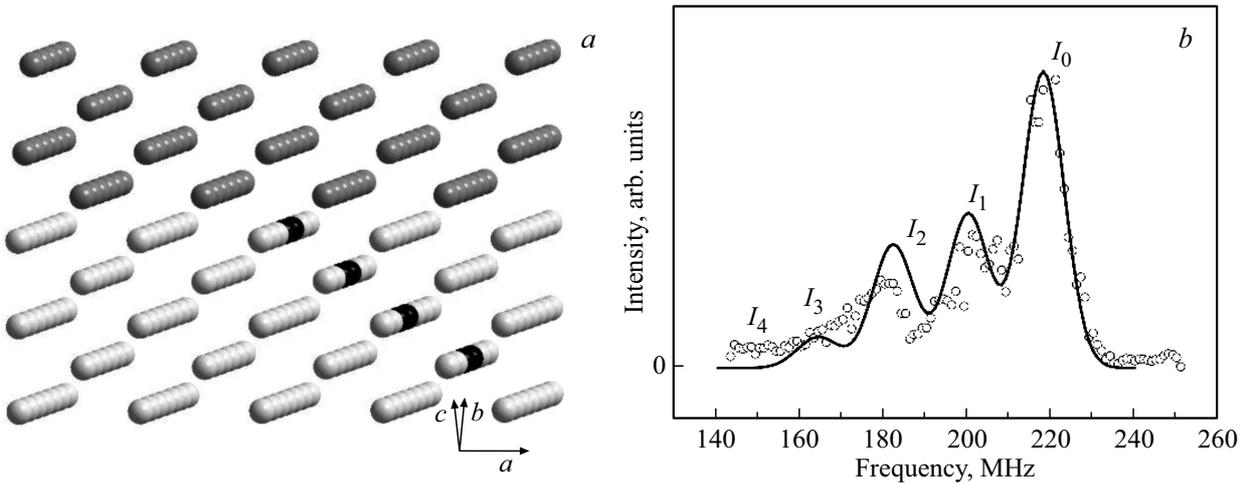


Рис. 8. *a)* Интерфейс нанопроволок Co/Cu, внедрение глубиной четыре атомных слоя и шириной два атома, текстура (110); *b)* результат моделирования спектра ЯМР на ядре ^{59}Co . Цветовое обозначение: медь — темно-серый цвет, кобальт — светло-серый, внедрения меди в кобальт — черный.

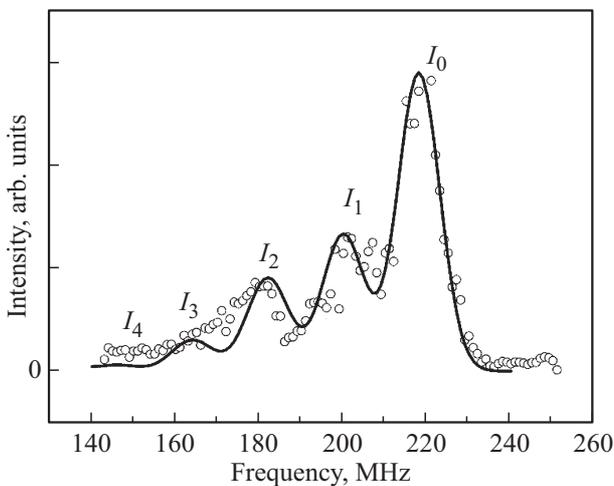


Рис. 9. Расчетный и экспериментальный спектры ЯМР для нанопроволок с толщиной слоев 30 нм.

4. Заключение

Из экспериментальных спектров ЯМР получено распределение локальных сверхтонких полей в гетерогенных нанопроволоках Co/Cu. С помощью трехмерного моделирования построена структура интерфейсов Co/Cu в исследуемых кобальтсодержащих нанопроволоках. Показано, что толщина интерфейсов в этих нанопроволоках составляет не менее четырех атомных слоев, т.е. более 0.8 нм, внедрения меди в кобальт имеют игольчатую форму.

Благодарности

Автор выражает благодарность Д.Л. Загорскому за предоставленные нанопроволоки.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания „Функция“. Г.р. № 122021000035-6.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.-Y. Hsu, A.M. Rheima, Z.S. Abbas, M.U. Faryad, M.M. Kadhim, U.S. Altimari, A.H. Dawood, A.D.J. Al-Bayati, Z.T. Abed, R.S. Radhi, A.S. Jaber, S.K. Hachim, F.K. Ali, Z.H. Mahmoud, G. Behzadipour, E. Kianfar. *South African J. Chem. Eng.* **46**, 286 (2023).
- [2] V. Petrova, A.A. Corrao, S. Wang, Y. Xiao, K.W. Chapman, E.E. Fullerton, P.G. Khalifah, P. Liu. *RSC Adv* **12**, 33, 21153 (2022).
- [3] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, J.P. Liu. *Sci. Rep.* **4**, 1, 5345 (2014).
- [4] J. Bran, M. Jean, R. Lardé, X. Sauvage, J.-M. Le Breton, A. Pautrat. *J. Korean Phys. Soc.* **62**, 12, 1744 (2013).
- [5] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Valda, A.J.A. de Oliveira, V.H. Etgens. *Phys. Rev. B* **82**, 9, 094436 (2010).
- [6] E. Walter, R. Penner, H. Liu, K.H. Ng, M.P. Zach, F. Favier. *Surface. Interface Analysis* **34**, 1, 409 (2002).
- [7] M. Tian, N. Kumar, M.H.W. Chan, T.E. Mallouk. *Phys. Rev. B* **78**, 4, 0454171 (2008).
- [8] C. Fernández-González, A. Guedeja-Marrón, B.L. Rodilla, A. Arché-Nuñez, R. Corcuera, I. Lucas, M.T. González, M. Varela, P. de la Presa, L. Aballe, L. Pérez, S. Ruiz-Gómez. *Nanomater.* **12**, 15, 2565 (2022).
- [9] X. Duan, Y. Wang, L. Bao, W. Zhou, N. Bai, G. Yun. *Appl. Phys. Express* **15**, 9, 095001 (2022).
- [10] A. Nazemi, A. Najafian, S.A.S. Sadjadi. *Superlatt. Microstruct.* **81**, 1 (2015).
- [11] C.R. Martin. *Sci.* **266**, 5193, 1961 (1994).
- [12] O.M. Zhigalina, I.M. Doludenko, D.N. Khmelinin, D.L. Zagorskiy, S.A. Bedin, I.M. Ivanov. *Crystallogr. Rep.* **63**, 3, 480 (2018).
- [13] V. Scarani, B. Doudin, J.-P. Ansermet. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 2–3, 241 (1999).
- [14] P. Wang, L. Gao, Z. Qiu, X. Song, L. Wang, S. Yang, R.-i. Murakami. *J. Appl. Phys.* **104**, 6, 064304 (2008).
- [15] V. Prida, V. Vega, J. Garcia, L. Iglesias, B. Hernando, I. Minguéz Bacho. In: *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (2015). P. 3–39
- [16] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F.N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 21, 2472 (1988).
- [17] P. Scholzen, G. Lang, A.S. Andreev, A. Quintana, J. Malloy, C.J. Jensen, K. Liu, J.-B. d’Espinoze de Lacaillerie. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 19, 11898 (2022).
- [18] G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. *J. Appl. Phys.* **86**, 9, 5141 (1999).
- [19] H.A.M. de Gronckel, K. Kopinga, W.J.M. de Jonge, P. Panissod, J.P. Schillé, F.J.A. den Broeder. *Phys. Rev. B* **44**, 16, 9100 (1991).
- [20] C. Me’ny, P. Panissod, R. Loloee. *Phys. Rev. B* **45**, 21, 12269 (1992).
- [21] G.Y. Guo, H. Ebert. *Phys. Rev. B* **53**, 5, 2492 (1996).
- [22] Y. An, B. Dai, H. Zhang, Z. Mai, J. Cai, Z. Wu. *J. Phys. D* **39**, 9, 1711 (2006).
- [23] Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко, Р.И. Хайбуллин, С.А. Чупраков, А.А. Гиппиус, С.В. Журенко, А.В. Ткачѳв, Д.А. Черкасов, О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, В. Каневский, А.Э. Муслимов, Д.В. Панов, И.В. Блинов. *ФТТ* **64**, 1153 (2022). [D.L. Zagorsky, I.M. Doludenko, R.I. Khaibullin, S.A. Chuprakov, A.A. Gippius, S.V. Zhurenko, A.V. Tkachev, D.A. Cherkasov, O.M. Zhigalina, D.N. Khmelinin, V.M. Kanevsky, A.E. Muslimov, D.V. Panov, I.V. Blinov. *Phys. Solid State* **64**, 1158 (2022)].

Редактор Е.В. Толстякова